



AUSLEGESCHRIFT

Sammelausgabe
Patentabteilung

1 165 580

Internat. Kl.: C 07 c

Deutsche Kl.: 12 o - 17/03

Nummer: 1 165 580

Aktenzeichen: F 37173 IV b / 12 o

Anmeldetag: 27. Juni 1962

Auslegetag: 19. März 1964

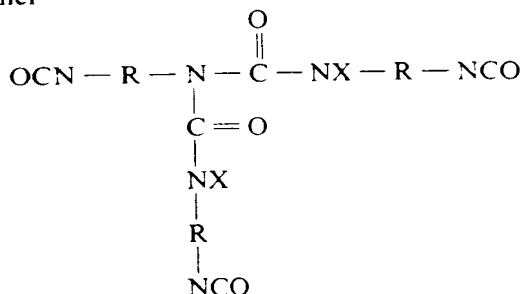
zurückg.

vorgelegt

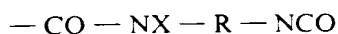
erteilt

1

Nach dem Verfahren der deutschen Patentschrift 1 104 394 gelangt man zu niedermolekularen Polyisocyanaten mit Biuret-Struktur der allgemeinen Formel



in der R einen zweiwertigen organischen Rest und X Wasserstoff oder die Gruppierung



bedeutet, indem man 1 Mol Wasser oder 3 Mol Harnstoffdiisocyanat mit mindestens 3 Mol eines organischen Diisocyanats bei Temperaturen von 70 bis 200°C umsetzt. An Stelle von Wasser können ferner auch kristallwasserhaltige Verbindungen oder solche Verbindungen eingesetzt werden, die unter den Reaktionsbedingungen Wasser in statu nascendi liefern. Die Polyisocyanate mit Biuret-Struktur sind auf Grund ihres geringen Dampfdruckes und ihrer guten Löslichkeitseigenschaften wertvolle Ausgangsmaterialien zur Herstellung und Modifizierung von Kunststoffen nach dem Isocyanat-Polyadditionsverfahren und stellen, soweit es sich um Biuret-Derivate aliphatischer, cycloaliphatischer und araliphatischer Isocyanate handelt, hochwertige Komponenten zur Herstellung lichtechter Lacküberzüge dar.

Es wurde nun gefunden, daß man zu den Biuret-Polyisocyanaten der oben angegebenen allgemeinen Formel in besonders vorteilhafter Weise gelangen kann, wenn man Schwefelwasserstoff mit einem molaren Überschuß an einem monomeren organischen Diisocyanat bei Temperaturen von etwa 80 bis 100°C zur Reaktion bringt. Die Durchführung des Verfahrens erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß man Schwefelwasserstoff mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 bis 6 l/h bei etwa 80 bis 100°C in einen molaren Überschuß an monomeren organischem Diisocyanat einleitet und nach beendeter Schwefelwasserstoffzufuhr die Reaktion bei etwa 130 bis 140°C zu Ende führt. Die Mengenverhältnisse der Reaktionskomponenten werden hierbei

Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten mit Biuret-Struktur

5 Anmelder:
Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen

10 Als Erfinder benannt:
Dr. Hans-Georg Schmelzer, Köln-Stammheim,
Dr. Kuno Wagner, Leverkusen

2

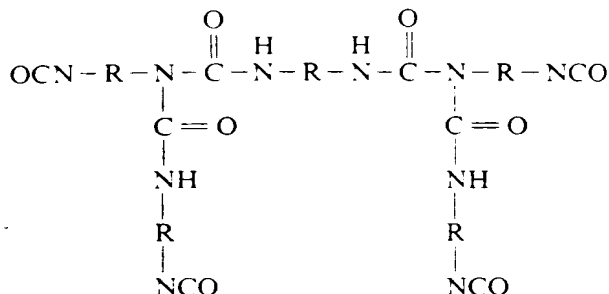
vorzugsweise so gewählt, daß auf 1 Mol Schwefelwasserstoff mindestens 3 Mol des Diisocyanats vorhanden sind.

20 Geeignete monomere organische Diisocyanate für die Durchführung des vorliegenden Verfahrens sind aliphatische, hydroaromatische, araliphatische oder aromatische Diisocyanate, wie Hexandiisocyanat-(1.6), Cyclohexandiisocyanat-(1.4), 1.2-Dimethylcyclobutan- α,α' -diisocyanat, 1-Methylbenzol-2.4-diisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat-(1.4). Von besonderem Interesse sind aliphatische Diisocyanate, die Äthergruppen enthalten, wie 1.3-bis-[-isocyanatopropoxy]-2.2-dimethylpropan. Die Herstellung derartiger Isocyanate ist bereits in der Patentanmeldung F 35958 IVb/12o vorgeschlagen worden (jetzt deutsche Auslegeschrift 1 154 092).

Die Bildung von unlöslichen Polyharnstoffen bei der Durchführung des vorliegenden Verfahrens ist gering. Da die unlöslichen Produkte bei der Reaktion ausfallen, können sie durch Filtration des Reaktionsgemisches entfernt werden. Die so erhaltenen Lösungen können direkt für Lackzwecke eingesetzt werden. Das überschüssige monomere Diisocyanat kann aber auch abdestilliert werden und so zum erneuten Einsatz wiedergewonnen werden; die Biuret-Polyisocyanate können dann mit blaßgelber bis hellbrauner Farbe und von honigartiger Konsistenz oder als trockene pulverisierbare Harze isoliert werden. In bezug auf Löslichkeit, NCO-Gehalt und Anwendungsbedingungen sind die Verfahrensprodukte gleichwertig mit den nach dem bekannten Verfahren erhaltenen Verbindungen. Je nach dem Grad der Entfernung des überschüssigen monomeren Diisocyanats liegt der NCO-Gehalt etwas höher als der theoretische Gehalt für ein einheitliches Biuretdiisocyanat oder etwas tiefer durch geringe Anteile an

3

höherwertigen Isocyanaten, wie Tetra-, Penta-, Hexa-isocyanaten, die durch weitere Addition von monomeren Diisocyanat an die Biuret-Gruppe entstehen können. Ein tieferer NCO-Gehalt kann auch durch die Bildung von Dibiuret-tetraisocyanaten der allgemeinen Formel



verursacht werden. Es entstehen auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mit Schwefelwasserstoff keine hochmolekularen Produkte mit Uretdiengruppierungen und/oder Isocyanursäureringen. Die Zwischenstufe der schwerlöslichen Harnstoffdiisocyanate wird wie bei den Verfahren mit Wasser ebenfalls — wenn überhaupt — nicht erkennbar durchlaufen.

Es hat sich ferner gezeigt, daß bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Ausbeuteverbesserung erzielt werden kann, wenn man die Umsetzung der angeführten Komponenten in Gegenwart von katalytischen Mengen an Halogenwasserstoff, insbesondere Chlorwasserstoff, oder an Metallhalogeniden, insbesondere Zinn(II)-chlorid, vornimmt. Es haben sich hierbei insbesondere solche Metallhalogenide als geeignet erwiesen, die mit Schwefelwasserstoff unter Bildung farbloser Sulfide und unter Freisetzung von Chlorwasserstoff reagieren. Katalytische Wirkung hat auch ein Gehalt von etwa 0,6 bis 1,5% Chlor in dem monomeren Diisocyanat (wahrscheinlich Chlorwasserstoff als Carbaminsäurechlorid gebunden). Im Falle des 1,3-Bis-[1'-propoxy-3'-isocyanat]-2,2-dimethylpropan bewirkt dieser Salzsäuregehalt, daß als überwiegendes Produkt eine Verbindung entsteht, der auf Grund des NCO-Gehalts die Struktur eines Dibiuret-tetraisocyanats zukommt. Dieses Material besitzt ebenfalls honigartige Konsistenz und hat die gleichen guten Löslichkeitseigenschaften wie die anderen Verfahrensprodukte.

Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt gegenüber dem bekannten Verfahren den entscheidenden Vorteil, daß sich der Schwefelwasserstoff besser dosieren läßt als Wasser, so daß keine Inhomogenität im Reaktionsgemisch auftritt. Von Vorteil ist ferner, daß für die Durchführung des vorliegenden Verfahrens technischer Schwefelwasserstoff verwendet werden kann. Dabei ist nur eine vorherige Trocknung, aber keine Reinigung des Schwefelwasserstoffs von Inertgasen erforderlich. Bei der Umsetzung von Eisensulfid mit Mineralsäuren entstehen neben dem Schwefelwasserstoff immer beträchtliche Mengen an Wasserstoff, der jedoch die Reaktion nach dem erfindungsgemäß beanspruchten Verfahren nicht stört.

Beispiel 1

256 g (1,52 Mol) Hexamethylendiisocyanat werden auf 95 bis 100°C erhitzt. Unter gutem Rühren werden

4

21,08 g (0,62 Mol, etwa 15 l) trockener Schwefelwasserstoff mit einer Geschwindigkeit von etwa 4 l/h, also im Verlauf von etwa 4 Stunden, eingeleitet. Das gebildete Kohlenoxysulfid und mitgerissener Schwefelwasserstoff, der nicht zur Reaktion gebracht wurde, werden in den Abzugskanal geleitet. Anschließend wird das Reaktionsgemisch weitere 3 bis 4 Stunden unter Rühren bei 130 bis 140°C geheizt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird zur Entfernung der geringen Mengen an schwerlöslichem Polyharnstoff, etwa 7,5 g, filtriert. Bei 0,2 Torr wird das freie Hexamethylendiisocyanat abdestilliert, wobei 117,5 g zurückgewonnen werden. Man erhält ein gelbbraunes, klares, viskoses Produkt, das gut gießbar ist.

Ausbeute an Polyisocyanat mit Biuret-Struktur: 97,5 g; NCO-Gehalt: 21,1%.

Beispiel 2

21,08 g (0,62 Mol, etwa 15 l) über Calciumchlorid getrockneter Schwefelwasserstoff werden mit einer Geschwindigkeit von etwa 4 l/h in 256 g (1,52 Mol) frisch destilliertes Hexamethylendiisocyanat bei einer Temperatur von 95 bis 100°C unter Rühren eingeleitet. Das bei der Reaktion gebildete Kohlenoxysulfid und mitgerissener, nicht umgesetzter Schwefelwasserstoff werden in einen Abzug geleitet. Nach beendeter Schwefelwasserstoffzufuhr wird das Reaktionsgemisch bei 130 bis 140°C während 3 bis 4 Stunden unter Rühren nachgeheizt. Anschließend wird das erkaltete Reaktionsgemisch von einer geringen Menge an unlöslichen Polyharnstoffen abfiltriert, wobei 18 g der schwerlöslichen Nebenprodukte als farbloses Pulver abgetrennt werden. Das im Überschuß eingesetzte monomere Diisocyanat wird aus der klaren Lösung im Vakuum bei 0,2 Torr abdestilliert. 102,0 g Ausgangsprodukt werden so wiedergewonnen. Zurück bleibt ein klares, viskoses, aber gut gießbares Reaktionsprodukt, das gegenüber dem aus nicht frisch destilliertem Hexamethylendiisocyanat erhaltenen Material nur blaßgelb gefärbt ist.

Ausbeute: 102,5 g; NCO-Gehalt: 21,7%.

Beispiel 3

Ungefähr 9 l Schwefelwasserstoff werden unter den gleichen Bedingungen wie bei den Beispielen 1 und 2 in 254 g (0,94 Mol) 1,3-Bis-[γ-isocyanatopropoxy]-2,2-dimethylpropan (Cl-Gehalt: 0,6%) im Verlauf von etwa 2 1/2 Stunden eingeleitet. Nach beendeter Schwefelwasserstoffzufuhr wird das Reaktionsgemisch wiederum 3 bis 4 Stunden bei 130 bis 140°C unter Rühren geheizt. Die unlöslichen Polyharnstoffe fallen hier in gummiartiger, durchsichtiger Form an. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird filtriert. Durch Destillation im Vakuum bei 0,2 Torr können 54 g Ausgangsprodukt wiedergewonnen werden. Das Reaktionsprodukt fällt als hellbraunes, klares, viskoses Öl an.

Ausbeute: 89 g; NCO-Gehalt 13,1%; theoretischer NCO-Gehalt für ein Dibiuret-tetraisocyanat: 12,94%.

Beispiel 4

Man verfährt wie unter Beispiel 3, jedoch mit 281 g (1,04 Mol) 1,3-Bis-[γ-isocyanatopropoxy]-2,2-dimethylpropan (Cl-Gehalt: 1,15%) und etwa 10 l Schwefelwasserstoff. 26 g unlöslicher Polyharnstoff

werden abgetrennt. Das überschüssige Ausgangsprodukt wird nicht abdestilliert.

Ausbeute: 243 g einer klaren gelbbraunen Lösung; NCO-Gehalt: 18.8%.

Beispiel 5

117 g (0.705 Mol) 1.2-Bis-[isocyanatomethyl]-cyclobutan und etwa 7 l Schwefelwasserstoff werden unter den Bedingungen der vorhergehenden Beispiele umgesetzt. 1.5 g unlöslicher Polyharnstoff fallen aus. 84 g unverändertes Ausgangsprodukt werden abdestilliert.

Ausbeute: 19 g eines klaren gelbbraunen hochviskosen Biuret-Polyisocyanats; NCO-Gehalt: 23.4%.

Beispiel 6

Ungefähr 15 l Schwefelwasserstoff werden in 249 g (1.5 Mol) Cyclohexandiisocyanat-(1.4) unter den angegebenen Bedingungen eingeleitet. Der unlösliche Polyharnstoff, etwa 3 g, muß in der Hitze abgesaugt werden, da das überschüssige Ausgangsmaterial in der Kälte auskristallisiert. 149 g Ausgangsmaterial werden im Vakuum bei 0.1 bis 0.2 Torr abdestilliert. Zurück bleibt ein braunes, zähes Harz.

NCO-Gehalt: 27.8%.

Beispiel 7

In 261 g (1.5 Mol) 1-Methylbenzol-diisocyanat-(2.4) werden in der bekannten Weise etwa 15 l Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es tritt keine Polyharnstoffbildung ein. 266 g Ausgangsmaterial werden zurückgewonnen.

Ausbeute an Biuret-Polyisocyanat: 29 g eines hellgelb gefärbten Harzes, das fest wird und sich pulverisieren läßt; NCO-Gehalt: 24.2%.

Beispiel 8

Ungefähr 15 l Schwefelwasserstoff werden in 261 g (1.5 Mol) des Gemisches aus 1-Methylbenzol-diiso-

cyanat-(2.4) und 1-Methylbenzol-diisocyanat-(2.6) (65 : 35) eingeleitet. Es wird kein Polyharnstoff gebildet. 242.5 g Ausgangsprodukt werden abdestilliert.

Ausbeute: 15 g eines hellgelb gefärbten, zähen Harzes; NCO-Gehalt: 31.5%.

Beispiel 9

Man arbeitet wie im Beispiel 8, jedoch unter Zusatz von 26.1 mg (0.01%) Zinn(II)-chlorid. 1.5 g Polyharnstoff werden abgetrennt, und 218.5 g Ausgangsprodukt können wiedergewonnen werden.

Ausbeute an Biuret-Polyisocyanat: 37.5 g eines hellgelben, zähen Harzes; NCO-Gehalt: 28.7%.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten mit Biuret-Struktur, dadurch gekennzeichnet, daß man Schwefelwasserstoff mit einem molaren Überschuß an organischen Diisocyanaten bei Temperaturen von etwa 80 bis 140°C zur Reaktion bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man auf 1 Mol Schwefelwasserstoff mindestens 3 Mol eines Diisocyanats verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von katalytischen Mengen an Halogenwasserstoffen bzw. Metallhalogeniden, insbesondere Zinn(II)-halogenid, arbeitet.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Äthergruppierungen enthaltende Diisocyanate verwendet.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Auslegeschrift Nr. 1 101 394.